

**Bibliographic Information**

**Light-resistant polyoxyphenylene compositions with highly decorative surfaces.** Zensen, Ichihiko; Uno, Masashige; Koumoto, Katsunori. (Kuraray Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1997), 9 pp. CODEN: JKXXAF JP 09302216 A2 19971125 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 96-121432 19960516. CAN 128:62274 AN 1997:756833 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 09302216	A2	19971125	JP 1996-121432	19960516

**Priority Application Information**

JP 1996-121432	19960516
----------------	----------

**Abstract**

The title compns. comprise 100 parts polyoxyphenylenes, 0.1-5 parts hindered amines, and 0.1-20 parts block copolymers of a polymer block from 30-100 mol% arom. vinyl monomers and 70-0% vinyl comonomers and a polymer block from 0.1-100 mol% vinyl monomers contg.  $\geq 1$  functional group chosen from carboxy, epoxy and acid anhydride groups and 99.9-0 mol% vinyl comonomers. A block copolymer of Mn 21,000 was obtained by polymg. 28.2 kg Me methacrylate and 1.8 kg methacrylic acid, and 30 kg thiol-terminated polystyrene (Mn 11,000). An injection-moldable compn. comprised Noryl 731 100, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 0.5, and the above block copolymer 5 parts.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-302216

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 71/12	LQP		C08L 71/12	LQP
C08K 5/17	LQM		C08K 5/17	LQM
// (C08L 71/12 53:00)				

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号	特願平8-121432	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成8年(1996)5月16日	(72)発明者	前川 一彦 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	宇野 将成 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72)発明者	高本 克則 筑波県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 耐光性に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐光性および表面美麗性に優れているポリフェニレンエーテル系樹脂組成物、並びに該ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる成形品を提供すること。

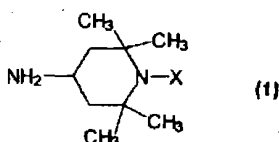
【解決手段】 ポリフェニレンエーテル系樹脂(I)100重量部に対して、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)を0.1~5重量部、並びに芳香族ビニル系単量体単位30~100モル%およびこれと共重合可能なビニル系単量体単位70~0モル%よりなる重合体ブロック(A)、並びにカルボキシル基、エポキシ基および無水カルボン酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体単位0.1~100モル%およびこれと共重合可能なビニル系単量体単位99.9~0モル%よりなる重合体ブロック(B)から構成されるブロック共重合体(III)を0.1~20重量部配合してなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物；並びに該ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる成形品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンエーテル系樹脂(I) 100重量部に対して、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)を0.1～5重量部、並びに芳香族ビニル系単量体単位30～100モル%およびこれと共重合可能なビニル系単量体単位70～0モル%よりなる重合体ブロック(A)、並びにカルボキシル基、エポキシ基および無水カルボン酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体単位0.1～100モル%およびこれと共重合可能なビニル系単量体単位99.9～0モル%よりなる重合体ブロック(B)から構成されるブロック共重合体(III)を0.1～20重量部配合してなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項2】 アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)が、下記の一般式(1)で示される化合物である請求項1記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

## 【化1】



(式中、Xは水素原子または炭化水素基を表す。)

【請求項3】 ブロック共重合体(III)を構成する、重合体ブロック(A)の数平均分子量が1,000～100,000であり、重合体ブロック(B)の数平均分子量が1,000～100,000である請求項1または2記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物および特定の官能基を有するブロック共重合体からなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物、並びに該ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる成形品に関する。本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物から製造される成形品は、耐光性および表面美麗性に優れており、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテル系樹脂は、機械的特性、電気的特性、吸水性、難燃性および耐熱性に優れ、成形材料用樹脂として最近注目されているエンジニアリングプラスチックである。しかしながら、ポリフェニレンエーテル系樹脂は耐光性に劣り、窓ガラスを透過してくる太陽光あるいは蛍光灯の光に長時間曝されると、表面が変色したり、表面の色調が損なわれるという欠点を有している。近年、パーソナルコンピュータや

ファクシミリ等のOA機器の普及に伴い、ポリフェニレンエーテル系樹脂をハウジング材料として用いられているが、耐光性が不十分であるため、この樹脂の耐光性を改良する試みが行われている。

【0003】ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物に、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系あるいは、サリチル酸エステル系等の耐光性改良剤を配合することによってポリフェニレンエーテル系樹脂の耐光性を改良する方法が提案されている。例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂およびスチレン系樹脂との混合物に、アルコキシベンゾフェノンおよびヒンダードアミンを配合する方法(特開昭60-221452号公報参照)、ポリフェニレンエーテル系樹脂およびポリスチレン系樹脂に、ヒドロキシル基含有ベンゾフェノンおよびヒンダードアミンを配合する方法(特開昭60-168756号公報参照)等が提案されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】しかしながら、上記の耐光性改良剤をポリフェニレンエーテル系樹脂に単に配合する方法では、高温下で熔融混練する必要があるため、該耐光性改良剤が熔融混練中に分解、飛散してしまい、耐光性が効果的に改善されない。さらに、該耐光性改良剤を含有する樹脂組成物を用いて成形品を製造すると、該耐光性改良剤がブリードアウトして成形機の金型が汚染されるため、成形品表面の外観不良等が起こり、表面のきれいな成形品を連続して製造することは実質上不可能である。

【0005】本発明の目的は、耐光性、表面美麗性に優れた成形品を与えるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物、並びに該ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる成形品を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、芳香族ビニル系単量体単位を30モル%以上含有する重合体ブロック(A)と、カルボキシル基、エポキシ基および無水カルボン酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体を0.1～100モル%含有する重合体ブロック(B)から構成されるブロック共重合体とアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物とを、ポリフェニレンエーテル系樹脂に特定量配合することにより、ポリフェニレンエーテル系樹脂の有する特性を損なうことなく、耐光性および表面美麗性に優れた成形品が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂(I) 100重量部に対して、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)を0.1～5重量部、並びに芳香族ビニル系単量体単位30～100モル%およびこれと共重合可能なビニル系単量体単位70～0モル%よりなる重合体ブロック(A)、並びにカルボキシ

ル基、エポキシ基および無水カルボン酸基より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体単位0.1~100モル%およびこれと共重合可能なビニル系単量体単位99.9~0モル%よりなる重合体ブロック(B)から構成されるブロック共重合体(III)を0.1~20重量部配合してなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関する。さらに、本発明は上記のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる成形品に関する。

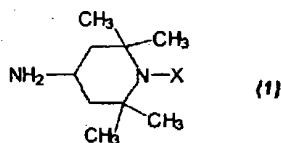
#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂(I)は、フェニレンエーテル単位を有する重合体であり、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,エチル-6-nプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテルなどを挙げることができる。

【0009】本発明に用いられるアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)は、下記の一般式(1)で示される化合物が好ましい。

#### 【0010】

##### 【化2】



【0011】(式中、Xは水素原子または炭化水素基を表す。)

【0012】一般式(1)のXが示す炭化水素基としては、炭素数1~12の炭化水素基が好ましく、そのなかでもアルキル基、アリール基またはアラルキル基がより好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられ、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基などが挙げられる。

【0013】アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)としては、例えば、4-アミノ-2,2,6,6-

-テトラメチルピペリジン、N-メチル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-エチル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-プロピル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-イソプロピル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-n-ブチル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-t-ブチル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-ペンチル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-ヘキシル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-オクチル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-ノニル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-デシル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-ドデシル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-フェニル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-トリル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-ナフチル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N-ベンジル-4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等を挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができ、これらのなかでも、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを用いるのが好ましい。

【0014】本発明に用いられるブロック共重合体(II I)は、以下に述べる重合体ブロック(A)および重合体ブロック(B)から構成されており、例えば、AB型ジブロック共重合体、ABA型トリブロック共重合体、BAB型トリブロック共重合体などを挙げることができる。これらのなかでも、AB型ジブロック共重合体が好ましい。

【0015】本発明に用いられるブロック共重合体(II I)を構成する重合体ブロック(A)は、芳香族ビニル系単量体単位を、全構造単位に対して30~100モル%含有しており、55~100モル%含有しているのが好ましく、70~100モル%含有しているのがさらに好ましく、95~100モル%含有しているのがさらに好ましい。芳香族ビニル系単量体単位としては、例えば、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、3,4-ジメチルスチレンなどのアルキル置換スチレン；クロロスチレンなどのハロゲン置換スチレンなどから誘導される単位を挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、スチレンから誘導される単位が好ましい。

【0016】重合体ブロック(A)の構造単位として、必要に応じて、芳香族ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体単位を70モル%以下、好ましくは45モル%以下、より好ましくは30モル%以下、さらに好ま

しくは5モル%以下の割合で含ませてもよい。芳香族ビニル系単量体と共重合可能なビニル系単量体単位としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、N、N-ジメチルアクリルアミドなどから誘導される単位を挙げることができる。

【0017】本発明に用いられるブロック共重合体(II I)を構成する重合体ブロック(B)は、カルボキシル基、エポキシ基および無水カルボン酸基より選ばれた少なくとも1種の官能基を有するビニル系単量体単位を、全構造単位に対して0.1~100モル%含有しており、0.1~50モル%含有しているのが好ましく、0.1~30モル%含有しているのがさらに好ましい。

【0018】カルボキシル基を有するビニル系単量体単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸などから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、アクリル酸、メタクリル酸から誘導される単位が好ましい。

【0019】エポキシ基を有するビニル系単量体単位としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、p-グリシジルスチレンなどから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートから誘導される単位が好ましい。

【0020】無水カルボン酸基(-CO-O-CO-)を有するビニル系単量体単位としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、ブテンル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、無水マレイン酸から誘導される単位が好ましい。

【0021】重合体ブロック(B)は、必要に応じて、上記の官能基を有するビニル系単量体単位と共重合可能なビニル系単量体単位を、全構造単位に対して0~99.9モル%、好ましくは50~99.9モル%、より好ましくは70~99.9モル%含有させることができる。この併用可能なビニル系単量体単位としては、スチレン、p-スチレンスルホン酸、およびそのナトリウム塩、カリウム塩などのスチレン系単量体；(メタ)アクリロニトリル類；酢酸ビニル、ヒバリン酸ビニルなどのビニルエステル類；(メタ)アクリル酸、(メタ)アク

リル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸およびそのエステル類；(メタ)アクリルアミド；N-ビニル-2-ピロリドンなどから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリルから誘導される単位が好ましい。

【0022】重合体ブロック(A)の数平均分子量は、1,000~100,000であるのが好ましく、2,500~50,000であるのがより好ましい。重合体ブロック(B)の数平均分子量は、1,000~100,000であるのが好ましく、2,500~50,000であるのがより好ましい。ブロック共重合体(II I)の数平均分子量は、2,000~200,000であるのが好ましく、5,000~100,000であるのがより好ましい。なお、本明細書でいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値である。

【0023】ブロック共重合体(III)の製造法は、特に制限はないが、例えば、重合体ブロック(A)〔または重合体ブロック(B)〕を構成する単量体成分を、チオ-S-カルボン酸、2-アセチルチオエチルチオール、10-アセチルチオデカンチオールなどの分子内にチオエステル基とメルカプト基を含有する化合物の存在下にラジカル重合し、得られた重合体を水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリ、または塩酸、硫酸などの酸で処理することにより、片末端にメルカプト基を有する重合体とし、該重合体の存在下に、重合体ブロック(B)〔または重合体ブロック(A)〕を構成する単量体成分をラジカル重合することによりブロック共重合体(III)を製造する方法が、目的とする数平均分子量および分子量分布を有するブロック共重合体(III)を簡便かつ効率的に得ることができるので好ましい。

【0024】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、上記したポリフェニレンエーテル系樹脂(I)とアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)に、ブロック共重合体(III)を配合することにより得られる。配合方法としては特に限定されないが、予めアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)とブロック共重合体(III)との混合物を製造した後、該混合物をポリフェニレンエーテル系樹脂(I)と混合する方法；予めブロック共重合体(III)とポリフェニレンエーテル系樹脂(I)との混合物を製造した後、該混合物にアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)を混合する方法；予めアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)とポリフェニレンエーテル系樹脂(I)との混合物を製

造した後、該混合物にブロック共重合体(III)を混合する方法；ポリフェニレンエーテル系樹脂(I)、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)およびブロック共重合体(III)を同時に混合する方法など、任意の方法が採用される。

【0025】アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)の配合割合は、ポリフェニレンエーテル系樹脂(I)100重量部に対して、0.01~5重量部であり、0.05~2重量部であるのが好ましい。ブロック共重合体(III)の配合割合は、ポリフェニレンエーテル系樹脂(I)100重量部に対して、0.1~20重量部であり、1~10重量部であるのが好ましい。ブロック共重合体(III)の配合割合が20重量部を超える場合には、得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の耐熱性が低下する。一方、0.1重量部未満の場合には、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の耐光性が十分に改善されない。

【0026】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、上記のポリフェニレンエーテル系樹脂(I)、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)およびブロック共重合体(III)を必須成分とするが、必要に応じて他の成分を含有していてもよい。他の任意成分の例としては、ブロック共重合体(III)が有する官能基(カルボキシル基、エポキシ基、無水カルボン酸基)とアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)との反応を促進する作用を有する化合物を挙げることができる。該化合物を添加することにより、より耐光性に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が得られる。特に、ブロック共重合体(III)の使用量を少なくしても、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の耐光性が十分に改善されるようになる。該化合物としては、例えば、トリフェニルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチルフェノールなどの3級アミン；フッ化テトラブチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化トリオクチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化N-ラウリルピリジニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化n-ブチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物；トリフェニルホスファイト、トリイソデシルホスファイトなどの亜リン酸エステル；アルキルトリフェニルホスホニウムハロゲン化合物(例えば、臭化エチルトリフェニルホスホニウム、n-ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド等)、アルケニルトリフェニルホスホニウムハロゲン化合物、テトラアルキルホスホニウムハロゲン化合物(例えば、臭化テトラブチルホスホニウム等)などのホスホニウム化合物；トリフェニルホスフィンなどの3級ホスフィン；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸金属塩；ラウリル硫酸ナトリウムなどの

硫酸エステルを挙げることができる。上記化合物の配合割合は、通常、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)100重量部に対して、約0.001~0.1重量部であるのが好ましい。

【0027】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内で公知の紫外線吸収剤を併用することができる。これらの紫外線吸収剤を併用すると、より耐光性に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が得られるので好ましい。公知の紫外線吸収剤としては、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量300)との縮合物などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；p-オクチルフェニルサリチレート、フェニルサリチレート、tert-ブチルフェニルサリチレートなどのサリチレート系紫外線吸収剤；レゾルシノールモノベンゾエート、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、5-tert-ブチル-2-エトキシ-2',2'-エチルオキサイド、5-ジヘキシルアミノ-2-シアノ-2,4-ペンタジエンニトリルなどが挙げることができる。

【0028】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、上記の化合物の他に、必要に応じて、顔料、核剤、酸化防止剤、熱劣化防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤などの添加剤；ガラス繊維、炭素繊維、ポリアミド繊維などの繊維状充填剤；シリカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、酸化チタン、カーボンブラック、チタン酸カリウムなどの粉末状充填剤；他のポリマーなどを含有していてもよい。

【0029】上記の他のポリマーとしては、例えば、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリカーボネ

ート系樹脂などを使用することができるが、本発明においては、ポリフェニレンエーテル系樹脂(I)に対して、溶融流動性などの成形加工性や耐衝撃性を改良するためにスチレン系樹脂の使用が有効な場合がある。

【0030】上記のスチレン系樹脂は、スチレンを主成分とする単量体の重合体であるが、全単量体に対して、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下の量であれば、スチレンと共重合可能な他の単量体を使用してもよい。共重合可能な他の単量体としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、p-tert-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族モノビニル化合物；アクリルニトリルなどのシアニ化ビニル化合物；メタクリル酸メチルなどのメタクリル酸エステル；アクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸、アクリル酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸；無水マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；フェニルマレイミドなどの不飽和ジカルボン酸イミド；アクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミドなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。該スチレン系樹脂の代表例としては、ポリスチレン樹脂、ゴム強化ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)などが挙げられる。上記ゴム強化ポリスチレン樹脂は、工業的には、ゴム状重合体をスチレンモノマーに溶解し、塊状重合法、塊状懸濁重合法などの方法で重合することにより製造することができる。該ゴム状重合体の種類については特に制限がなく、従来ゴム変性スチレン系樹脂に慣用されているものの、例えば、天然ゴム；スチレン-イソプレン共重合体ゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴムなどの合成ゴム；あるいはこれらのゴムとスチレンとのグラフト共重合体ゴムなどを用いることができる。上記スチレン系樹脂の配合割合は、ポリフェニレンエーテル系樹脂(I)100重量部に対して、25~400重量部であるのが好ましい。

【0031】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物にスチレン系樹脂を配合する方法としては、予めポリフェニレンエーテル系樹脂(I)との混合物を製造し、該混合物をアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)およびブロック共重合体(III)と混合する方法；スチレン系樹脂をポリフェニレンエーテル系樹脂(I)、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)およびブロック共重合体(III)と同時に混合する方法など、任意の方法を採用することができる。

【0032】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、上記のポリフェニレンエーテル系樹脂(I)、アミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)、ブロッ

ク共重合体(III)、および必要に応じて、上記した他の成分を使用して、通常のポリマーブレンドの手法により製造することができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー、ニーダー、バンバリーミキサーなどの溶融混練機を用いて溶融混練してもよいし、単にドライブレンドするだけでもよい。溶融混練してポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を製造すると、ブロック共重合体(III)が有する官能基とアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)が有するアミノ基との反応が進行し、得られるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物において、ポリフェニレンエーテル系樹脂(I)マトリックス中でアミノ含有ヒンダードアミン系化合物(II)が微分散する状態をとり、耐光性および表面美麗性がより優れたものが得られるので好ましい。さらに、溶融混練する際に、上記したブロック共重合体(III)が有する官能基とアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)が有するアミノ基との反応を促進する作用を有する化合物を共存させておくと、混練中にブロック共重合体(III)が有する官能基とアミノ基含有ヒンダードアミン系化合物(II)が有するアミノ基との反応が一層促進され、耐光性および表面美麗性がより優れたものが得られるので好ましい。溶融混練条件は特に制限されないが、通常、約250~300℃の温度で約3~30分程度混練するとよい。

【0033】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、溶融成形や加熱加工が可能であり、射出成形、押出成形、インフレーションフィルム成形、ブロー成形などの任意の成形方法によって種々の成形品を円滑に製造することができる。

【0034】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、電動工具、一般工業用部品、ギヤ、カムなどの機械部品、自動車内外装部品、自動車電装部品、自動車のエンジンルーム内の部品などの自動車関連部品、家電・OA機器用のハウジング部品あるいはエレクトロニクス関連部品などの各種用途の成形材料として有用である。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、耐光変色性、成形品の表面状態、アイゾット衝撃強度、熱変形温度は、下記の方法により測定または評価した。

【0036】〔耐光変色性〕キセノンアーク式フェードメーター(アトラス社製、Ci65型)を用い〔使用フィルター：パーレックスガラス、クリアガラス、ブラックパネル温度：60℃、降雨スプレー：なし〕、12.7mm×63.6mm×3.2mmの板状試験片に300時間光を照射した。光照射前後の試験片の色調を、色差計(日本電色工業(株)社製、Σ-80)を用いて測定し、その色調の差を $\Delta YI$ 値として表した。 $\Delta YI$ 値の

数字が大きい程、耐光性が悪いことを示す。

【0037】〔成形品の表面状態〕成形品の表面を目視にて観察し、表面状態の良好なものを○、表面に傷やシルバーストリークがあり、表面状態の不良なものを×で示した。

【0038】〔アイゾット衝撃強度〕ASTM D256（ノッチ付き）に従って測定した。

【0039】〔熱変形温度〕ASTM D648（荷重18.6kg/cm<sup>2</sup>）に従って測定した。

【0040】参考例1〔カルボキシ基を含有するブロック共重合体の合成〕

90リットルの重合槽にスチレンを75kg仕込み、窒素雰囲気下で内温が90℃になるまで昇温する。30分後、チオール-S-酢酸を32g重合槽内に添加し、直ちにラジカル重合開始剤（V-65、和光純薬（株）製、7重量%のトルエン溶液）を430ml/時間の速度で、さらにチオール-S-酢酸（6重量%のトルエン溶液）を750ml/時間の速度で重合槽に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が40%になった時点で重合を停止し、内温を冷却した。得られた粘性液体の溶媒および未反応モノマーを除去することによって、末端にチオール-S-酢酸エステル基を有する、数平均分子量11,000のポリスチレンを得た。このポリスチレン30kg、トルエン30kgおよびブタノール15kgを90リットルの反応槽に仕込み、窒素雰囲気下、70℃で10重量%の水酸化ナトリウム/メタノール溶液135mlを添加し、ポリスチレン末端のチオール-S-酢酸エステル基のエステル交換反応を行った。2時間後、酢酸30gを反応槽に添加し、反応を終了した。得られた反応溶液から溶媒を留去する事によって、末端にメルカプト基を有するポリスチレンを得た。メチルメタクリレート28.2kg、メタクリル酸1.8kg、トルエン48kgおよび末端にメルカプト基を有するポリスチレン30kgを200リットルの重合槽に仕込み、90℃で内部を十分窒素置換した後、ラジカル重合開始剤（V-65、和光純薬（株）製、10重量%のトルエン溶液）を54ml/時間の速度で重合槽に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が95%になった時点で重合を停止し、ポリスチレンブロック（A）およびメチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体（メチルメタクリレート：メタクリル酸=94：6（モル比））ブロック（B）から構成されるAB型ジブロック共重合体（以下、ブロック共重合体1と称する）を得た。得られたブロック共重合体1の重合体ブロック（A）の数平均分子量は11,000、重合体ブロック（B）の数平均分子量は10,000、ブロック共重合体1の数平均分子量は21,000であった。

【0041】参考例2〔エポキシ基を含有するブロック共重合体の合成〕

90リットルの重合槽にスチレンを75kg仕込み、窒

素雰囲気下で内温が90℃になるまで昇温する。30分後、チオール-S-酢酸を32g重合槽内に添加し、直ちにラジカル重合開始剤（V-65、和光純薬（株）製、7重量%のトルエン溶液）を430ml/時間の速度で、さらにチオール-S-酢酸（6重量%のトルエン溶液）を750ml/時間の速度で重合槽に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が40%になった時点で重合を停止し、内温を冷却した。得られた粘性液体の溶媒および未反応モノマーを除去することによって、末端にチオール-S-酢酸エステル基を有する、数平均分子量11,000のポリスチレンを得た。このポリスチレン30kg、トルエン30kgおよびブタノール15kgを90リットルの反応槽に仕込み、窒素雰囲気下、70℃で10重量%の水酸化ナトリウム/メタノール溶液135mlを添加し、ポリスチレン末端のチオール-S-酢酸エステル基のエステル交換反応を行った。2時間後、酢酸30gを反応槽に添加し、反応を終了した。得られた反応溶液から溶媒を留去する事によって、末端にメルカプト基を有するポリスチレンを得た。メチルメタクリレート29.1kg、グリシジルメタクリレート0.9kg、トルエン48kgおよび末端にメルカプト基を有するポリスチレン30kgを200リットルの重合槽に仕込み、90℃で内部を十分窒素置換した後、ラジカル重合開始剤（V-65、和光純薬（株）製、10重量%のトルエン溶液）を54ml/時間の速度で重合槽に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が95%になった時点で重合を停止し、ポリスチレンブロック（A）およびメチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体（メチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート=97：3（モル比））ブロック（B）から構成されるAB型ジブロック共重合体（以下、ブロック共重合体2と称する）を得た。得られたブロック共重合体2の重合体ブロック（A）の数平均分子量は11,000、重合体ブロック（B）の数平均分子量は8,000、ブロック共重合体2の数平均分子量は19,000であった。

【0042】参考例3〔無水カルボン酸基を有するブロック共重合体の合成〕

60リットルの重合槽にスチレンを45kg仕込み、窒素雰囲気下で内温が90℃になるまで昇温する。30分後、チオール-S-酢酸を19.2g重合槽内に添加し、直ちにラジカル重合開始剤（V-65、和光純薬（株）製、7重量%のトルエン溶液）を260ml/時間の速度で、さらにチオール-S-酢酸（3重量%のトルエン溶液）を900ml/時間の速度で重合槽に添加し、重合を開始した。重合率（ポリマー転換率）が40%になった時点で重合を停止し、内温を冷却した。得られた粘性液体の溶媒および未反応モノマーを除去することによって、末端にチオール-S-酢酸エステル基を有する、数平均分子量11,000のポリスチレンを得た。このポリス



チレン10kg、トルエン10kgおよびブタノール5kgを30リットルの反応槽に仕込み、窒素雰囲気下、70℃で10重量%の水酸化ナトリウム/メタノール溶液45mlを添加し、ポリスチレン末端のチオ-S-酢酸エステル基のエステル交換反応を行った。2時間後、酢酸10gを反応槽に添加し、反応を終了した。得られた反応溶液から溶媒を留去する事によって、末端にメルカプト基を有するポリスチレンを得た。スチレン8.0kg、アクリロニトリル2.6kg、無水マレイン酸0.6kg、トルエン5.3kgおよび末端にメルカプト基を有するポリスチレン3.3kgを50リットルの重合槽に仕込み、90℃で内部を十分窒素置換した後、ラジカル重合開始剤(V-65、和光純薬(株)製、10重量%のトルエン溶液)を30ml/時間の速度で、さらに末端にメルカプト基を有するポリスチレン(40重量%のトルエン溶液)を2.4kg/時間の速度で重合槽に添加し、重合を開始した。重合率(ポリマー転換率)が65%になった時点で重合を停止し、ポリスチレンブロック(A)およびスチレン-アクリロニトリル-無水マレイン酸三元共重合体(スチレン:アクリロニトリル:無水マレイン酸=71:24:5(モル比))ブロック(B)から構成されるAB型ジブロック共重合体(以下、ブロック共重合体3と称する)を得た。得られたブロック共重合体3の重合体ブロック(A)の数平均分子量は11,000、重合体ブロック(B)の数平均分子量は10,000、ブロック共重合体3の数平均分子量は21,000であった。

#### 【0043】実施例1~6

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテ

ル〔日本GEプラスチック(株)製「ノリル731」〕、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(和光純薬工業(株)製)および参考例1~3で得られたブロック共重合体1~3を、下記の表1に示す割合で配合し、ブラベンダーを用いて混合した後、二軸押出機を用いて溶融押し出しすることにより、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得た。得られたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物から射出成形機を用いて試験片を作製し、各種物性の評価を行った。その結果を下記の表1に示す。

#### 【0044】比較例1

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル〔日本GEプラスチック社製「ノリル731」〕から射出成形機を用いて試験片を作製し、実施例1~6と同様の方法で試験片の評価を行った。その結果を下記の表1に示す。

#### 【0045】比較例2~5

比較例1で使用した4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの代わりに、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート〔住友化学工業(株)製「スミソープ577」〕および/または2-(ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾチアゾール〔住友化学工業(株)製「スミソープ300」〕を表1に示す割合で使用し、且つブロック共重合体を使用しない以外は、実施例1~6と同様にして樹脂組成物を作製し、各種物性の評価を行った。その結果を下記の表1に示す。

#### 【0046】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PPE #1 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.25	0.1	0.25		0.5			
ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート (重量部)									0.5		0.25
2-(ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾチアゾール (重量部)					0.1	0.25				0.5	0.25
ブロック共重合体1 (重量部)	5										
ブロック共重合体2 (重量部)		5									
ブロック共重合体3 (重量部)			5	2	5	5					
耐光変色性 (ΔYI値)	16.5	16.8	15.7	16.2	14.4	13.5	37.5	24.2	24.1	20.5	21.2
成型品の表面状態	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
アイゾット衝撃強度(Kg・cm/cm <sup>2</sup> )	17	16	18	18	18	17	17	17	16	17	16
熱変形温度 (℃)	126	127	127	128	125	125	122	122	123	127	126

#1: ポリフェニレンエーテル系樹脂

#### 【0047】

【発明の効果】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂

組成物から製造される成形品は、耐光性および表面美観性に優れており、産業資材、工業材料、家庭用品などの

(9)

特開平9-302216

成形材料として好適に使用することができる。